



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Chromatografia gazowa w badaniach zabytkowego materiału bibliotecznego

Author: Józef Śliwiok

Citation style: Śliwiok Józef. (2015). Chromatografia gazowa w badaniach zabytkowego materiału bibliotecznego. W: A. Tokarska (red.), "Z życia książki : ochrona i konserwacja zbiorów bibliotecznych oraz konteksty : prace dedykowane profesorowi Leonardowi Ogiermanowi" (S. 46-52). Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Józef Śliwiok

Chromatografia gazowa w badaniach zabytkowego materiału bibliotecznego

Pod koniec XIX wieku David Talbot prawdopodobnie po raz pierwszy zastosował metody chromatograficzne do rozdziału węglowodorów z ropy naftowej. W tym samym czasie na Uniwersytecie Warszawskim rosyjski chemik i biolog Michaił Cwiet rozdzielił barwniki z zielonych liści na kolumnie wypełnionej kredą. Rozpoznał i prawidłowo zinterpretował proces rozdziału, stąd jest on powszechnie uważany za wynalazcę tej techniki, a nazwy „chromatografia” użył ze względu na barwne strefy obserwowane na kredowej kolumnie podczas rozdziałów (gr. *chrōmatos* = barwa + *gráphō* = piszę).

W każdej technice chromatograficznej najpierw rozdziela się badaną mieszaninę, a następnie przeprowadza się detekcję rozdzielonych składników. Rozdział substancji następuje w wyniku przepuszczenia roztworu badanej mieszaniny przez specjalnie spreparowaną fazę rozdzielczą, zwaną fazą stacjonarną. Wykazuje ona zdolności sorpcyjne lub inne oddziałujące na substancje przepływające. Podczas przepływu eluentu, czyli fazy ruchomej, przez fazę rozdzielczą następuje proces wymywania zaadsorbowanych lub związanych substancji. Siła oddziaływania tego procesu jest różna dla poszczególnych składników mieszaniny. Jedne składniki są więc zatrzymywane w fazie dłużej, a inne krócej, dzięki czemu może następować ich rozdział. Czas przebywania danego składnika w kolumnie określany jest terminem czasu retencji.

W zależności od rodzaju eluentu, czyli substancji, w której rozpuszcza się badaną mieszaninę, rozróżnia się następujące techniki chromatograficzne: cieczową — w której eluentem jest ciekły rozpuszczalnik lub mieszanina rozpuszczalników, gazową — w której eluentem jest gaz, i nadkrytyczną — w której eluentem jest gaz w stanie nadkrytycznym. Dalsze rozważania koncentrują się na chromatografii gazowej (GLC). Jest to technika analityczna oparta na rozdziale składników badanej mieszaniny pomiędzy strumieniem gazu nośnego (faza ruchoma) a wypełnieniem kolumny (faza stacjonarna). Siłą napędową migrującej substancji jest poruszająca się faza ruchoma,

a siłę przytrzymującą stanowi powinowactwo substancji do fazy stacjonarnej. Próbkę wprowadza się do dozownika strzykawką. Ogrzewany do temperatury 200—400°C dozownik powoduje odparowanie składników próbki. Gaz nośny, płynący ze stałym natężeniem przepływu, przenosi pary badanej substancji z dozownika i transportuje je przez kolumnę do detektora. Poszczególne składniki badanej mieszaniny z różnymi szybkościami są przenoszone przez kolumnę, co zależy od ich współoddziaływania z wypełnieniem kolumny. Każdy składnik, który opuści kolumnę, trafia do detektora wytwarzającego wtedy sygnał elektryczny wykreślany na chromatogramie. Analizowane związki muszą charakteryzować się wystarczającą trwałością termiczną i odpowiednią lotnością. Jeżeli w temperaturze 400°C znajdują się one w fazie gazowej i nie ulegają rozkładowi, to prawdopodobnie mogą być analizowane metodą chromatografii gazowej.

Detektor w chromatografii gazowej mierzy stężenie wypływających z kolumny związków w gazie nośnym. Idealny detektor powinien być wrażliwy tylko na samo stężenie, niezależnie od struktury chemicznej analizowanego związku. W praktyce jednak detektory mają różną czułość na różne związki chemiczne, co wymaga ich kalibrowania i ustalania tzw. współczynników odpowiedzi dla każdego związku chemicznego osobno, o ile dąży się do dokładnego określenia procentowych udziałów związków chemicznych w analizowanej próbce. Z licznej grupy detektorów stosowanych w chromatografii gazowej na szczególną uwagę zasługują: detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz detektor masowy (MS). Pierwszy jest jednym z najczęściej stosowanych detektorów w chromatografii gazowej. Jego działanie polega na jonizacji cząsteczek w płomieniu oraz rejestracji zmian energii jonizacji. W momencie, gdy do detektora dociera oznaczana substancja organiczna, ulega ona spaleniowi, a powstające jony powodują wzrost energii. Ta zmiana jest rejestrowana jako sygnał pomiarowy. FID jest jednym z najczulszych detektorów uniwersalnych. Wykrywa niemal wszystkie związki organiczne, przy czym wielkość sygnału jest zależna od liczby cząsteczek analizowanego związku w płomieniu i od liczby atomów węgla w jego cząsteczkach. Natomiast detektor masowy jest specyficznym rodzajem spektrometru masowego. Tego rodzaju detektor nie pozwala na dokładny pomiar stężeń związków w mieszaninie, ale za to umożliwia jednoczesną identyfikację chemicznej struktury tych związków.

Detektor płomieniowo-jonizacyjny pozwala na wykrywanie i oznaczanie substancji organicznych na wyjątkowo niskich poziomach koncentracji, dlatego technika GLC-FID znajduje powszechne zastosowanie w badaniach zagrożeń toksykologicznych, higienicznych, środowiskowych czy w kryminalistyce. Jedyne jej ograniczenie wynika z termicznej stabilności struktury chemicznej w drastycznych warunkach analizy, na które składają się temperaturowe parametry analizy.

W chemii rolnej problemem jest oznaczanie poziomu pozostałości składników aktywnych z zastosowanych w agrotechnice pestycydów w ochranianym materiale oraz w glebie. Substancje te w swoich strukturach chemicznych wykazują zazwyczaj polarne grupy funkcyjne, aminowe czy karboksylowe, nadające im charakter zasadowy lub kwaśny. Grupy te zazwyczaj obniżają w oznaczanej substancji stabilność termiczną, dlatego w warunkach analizy chromatograficznej ulegają rozkładowi, dając po opuszczeniu detektora niekształcony i obniżony sygnał elektroniczny.

Rozwiązaniem tego problemu jest przeprowadzenie takich substancji w lotne i stabilne pochodne, przed wprowadzeniem na kolumnę. Można to zrealizować w warunkach analizy chromatograficznej w fazie gazowej w odparowalniku chromatografu gazowego poprzez ich przekształcenie w lotne i stabilne termicznie pochodne. Taką metodę postępowania prezentowały prace, które pozwalały na oznaczanie chemicznych środków ochrony roślin techniką GLC-FID w postaci estrów, względnie pochodnych *N*-metylowych. Doczekały się licznych cytowań w literaturze światowej i zostały określone jako technika *on-column derivatization*. Czynnikiem stabilizującym cząsteczkę był produkt jej selektywnej reakcji z czwartorzędowym wodorotlenkiem fenylotrimetyloamoniowym (TMAH)¹.

Omówiona na przykładzie analizy substancji biologicznie aktywnych technika analityczna została zaproponowana do wykorzystania w praktyce konserwatorskiej zabytkowego materiału bibliotecznego. Papier w czasach nam współczesnych nadal jest podstawowym materiałem piśmienniczym

¹ L. Ogierman: *Gas chromatographic analysis of carbendazim from a flash-heater reaction with trimethylanilinum*. „Journal of Chromatographic Science” 1981, s. 518—522; Idem: *Gas-liquid chromatography of the selected benzimidazole fungicides by flash-heater with trimethylanilinum hydroxide*. „Journal of Chromatography” 1981, 210, s. 83—92; Idem: *Gas-liquid chromatography of the selected benzimidazole fungicides by flash-heater with trimethylanilinum hydroxide*. „Journal of Chromatography” 1981, 210, s. 83—92; Idem: *The application of thin-layer and gas chromatography to separation and identification of carbofuran and its metabolites*. „Microchemical Journal” 1981, 26, s. 149—154; Idem: *Gas-liquid chromatographic derivatization and chromatography of N-methylcarbamate methoxy derivative formed with trimethylanilinum hydroxide*. „Journal of Assoc. Off. Analytical Chemistry” 1982, 65, s. 1452—1456; Idem: *On-column degradation and methylation of phenmedipham and desmedipham with N,N,N-trimethylanilinum hydroxide*. „Pesticide Science” 1983, 14, s. 417—422; Idem: *Analysis of phenylurea herbicides by formation of methylated derivative in the gas-liquid chromatograph using trimethylanilinum hydroxide*. „Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie” 1985, 320, s. 368—368; Idem: *Gas-liquid chromatography of uracil herbicides by on-column methylation with trimethylanilinum hydroxide*. „Journal of Assoc. Off. Analytical Chemistry” 1986, 69, s. 912—914; Idem: *On-column esterification and N-methylation of carbetamide with N,N,N-trimethylanilinum hydroxide*. „Pesticide Science” 1989, 25, s. 155—159; Idem: *Analysis of pentazone herbicide by formation of the methyl derivative in the gas-liquid chromatography using trimethylanilinum hydroxide*. „Fresenius Journal of Analytical Chemistry” 1990, 336, s. 663—666.

i drukarskim. W ciągu kilkuset lat w wytwarzaniu papieru zachodziły systematyczne zmiany, które miały na celu poprawę jego jakości, obniżenie ceny i zwiększenie produkcji. Obecnie proces produkcyjny w niewielkim stopniu przypomina historyczną technologię wytwarzania papieru czerpanego sprzed kilkuset lat. Również jakość współczesnego papieru w niczym nie przypomina znakomitych wyrobów dawnych mistrzów. Tak więc historyczny papier czerpany i współczesny papier drukowy to dwa odrębne materiały, których metody badań także są w stosunku do siebie zróżnicowane.

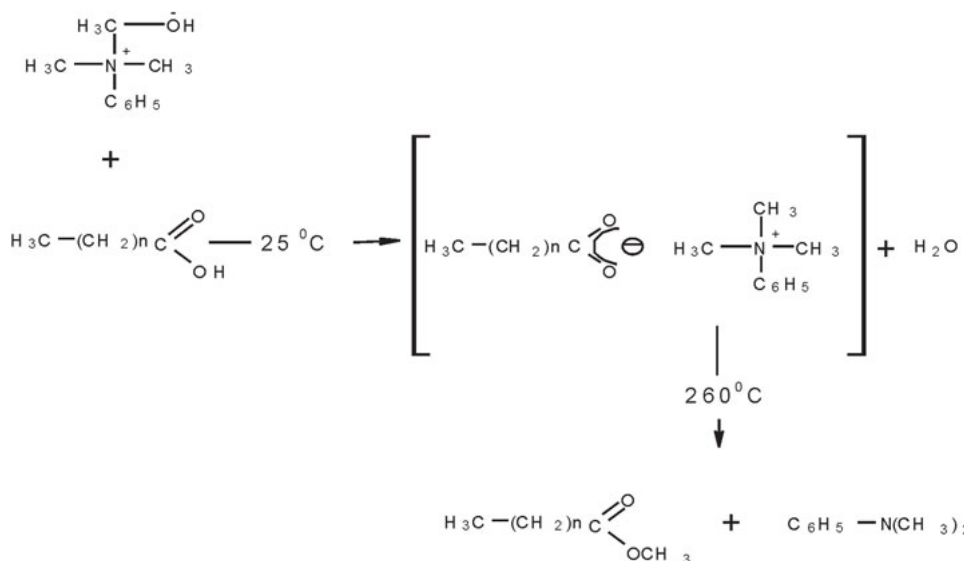
Nieznany dla konserwatora obszarem wiedzy jest wpływ zawartych w papierze substancji pomocniczych na mechanizm i kinetykę procesu jego starzenia się. Stąd zainteresowanie substancjami klejącymi, stosowanymi w technologii wytwarzania historycznego papieru drukowego. Proces naturalnego starzenia się papieru generalnie jest związany z degradacją łańcucha celulozowego, czemu sprzyja kwaśne środowisko. Degradacja substancji klejących nie była dotychczas w tym procesie uwzględniana. Nie analizowano również synergistycznych oddziaływań obydwu procesów. Klej do zaklejania papieru był pochodzenia zwierzęcego. Podstawowym składnikiem tej grupy klejów naturalnych jest substancja białkowa zwana glutyną, będąca produktem częściowej hydrolizy kolagenu.

Najstarsze europejskie papiery drukowe były w wysokim stopniu powierzchniowo przeklejane. Zawartość substancji klejącej w stosunku do całej masy celulozowej nierzadko dochodziła nawet do 30%. Prymitywne sposoby wytwarzania klejów zwierzęcych nie zapewniały ich jednorodności. Obecność w składzie, obok pożądanego kolagenu, także substancji lipidowych była naturalnym czynnikiem emulgującym, wpływającym korzystnie na równomierność zaklejania powierzchni papieru. W perspektywie czasowej substancje lipidowe i zachodzące z ich udziałem przemiany chemiczne są odpowiedzialne za niekorzystne zmiany właściwości papieru. Możliwości wykorzystania technik chromatograficznych do identyfikacji oraz ilościowej interpretacji tych zmian są bezdyskusyjne. Degradacja substancji klejących towarzysząca starzeniu się papieru nie była dotychczas uwzględniana.

Zastosowanie chromatografii gazowej umożliwiło wykonanie oznaczeń naturalnych składników zawartych w klejach z zabytkowych materiałów bibliotecznych i produktów ich przemian, jako kolejnego elementu naturalnego procesu jego starzenia się. Znajomość tych danych pozwala na kompleksowe opracowanie podstaw mechanizmu tego procesu i jego wpływu na strukturalne i mechaniczne parametry zabytkowego materiału bibliotecznego. Taka wiedza ułatwia podjęcie decyzji o zakresie ingerencji konserwatorskiej i doborze właściwych materiałów lub neutralnych współczesnych substytutów.

Substancjami oznaczanymi były lipidy, które w zdecydowanej większości występują w badanych klejach w formie triglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych. Tak więc mamy do czynienia

ze stosunkowo dużymi cząsteczkami z ograniczoną stabilnością termiczną. Konieczne stało się ich przekształcenie w lotne i stabilne termicznie monoestry metylowe kwasów tłuszczowych. Tylko dla takich struktur chemicznych można było pokusić się o wykonanie analiz identyfikacyjnych chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią masową GLC-MS próbek złożonych heksanowych ekstraktów, pobranych z powierzchni zabytkowych papierów² (zob. rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm pirolitycznej estryfikacji kwasów tłuszczowych w obecności metanolowego roztworu wodorotlenku fenylotrimetyloamoniowego

Źródło: *Zastosowanie kolumnowej metylacji w chromatograficznej analizie form użytkowych pestycydów*. „Prace Naukowe Instytutu Ochrony Roślin” 1987, Vol. 28, s. 349.

Dotychczas realizowane badania nad mechanizmem procesu naturalnego starzenia się papieru ograniczały się do celulozy jako podstawowego skład-

² J. Patalong, L. Ogierman: *Zastosowanie chromatografii gazowej do oceny jakości historycznego papieru klasy Pro Patria*. Sympozjum Naukowe nt. „Chromatograficzne badania związków organicznych”. Szczyrk 2000, s. 86; J. Łuniewski, L. Ogierman: *Chromatographic analysis of parchment glue used to produce historical hand-made paper*. Sympozjum Naukowe nt. „Chromatograficzne badania związków organicznych”. Szczyrk 2000, s. 87; Eidem: *Chromatographic analysis of the glue used to impregnate printed hand-made paper coming from the XVIII century from the Jakub Wujek Bible*. XXIV Sympozjum Naukowe nt. „Chromatograficzne badania związków organicznych”. Szczyrk 2000, s. 88; A. Bakalarz, L. Ogierman: *Zastosowanie chromatografii gazowej do badania naturalnego procesu starzenia się papierów zabytkowych*. XXVI Sympozjum Naukowe nt. „Chromatograficzne badania związków organicznych”. Szczyrk 2002, s. 84.

nika tego materiału. Celuloza z papieru ulega hydrolizie katalizowanej w środowisku kwaśnym. Procesowi temu towarzyszy depolimeryzacja łańcucha oraz utlenianie hydrolizatów tlenem z powietrza. Wstępnie zbadanym obszarem jest mechanizm procesu naturalnego starzenia się papieru o obszarze substancji pomocniczych, do których zaliczają się stosowane przez historycznych papierników kleje zwierzęce. Także i w tym przypadku mamy do czynienia z utlenianiem tlenem z powietrza składników kleju, szczególnie tych, które mają charakter nienasycony. Zaliczyć do nich należy przede wszystkim wszelkie struktury lipidowe, w których tworzeniu biorą udział nienasycone kwasy tłuszczowe. W klejach zwierzęcych dominują jednak substancje lipidowe o charakterze nasyconym, stąd wolnorodnikowa reakcja utleniania nie jest dominująca. Otwartym problemem badawczym jest także możliwość współutleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych z utlenionymi hydrolizatami celulozy, szczególnie o strukturze aldehydów, które w tym przypadku mogą być *dostarczycielem* tlenu do utworzenia połączeń nadtlennokowych. Rozkład nadtlennoków jest mało selektywny i daje zróżnicowane mieszaniny produktów. Tak zróżnicowany jakościowo charakter ujawniają ekstrakty z papierów zabytkowych.

Józef Śliwiok

DIE GASCHROMATOGRAPHIE IN UNTERSUCHUNG DER ALTEN BÜCHER

Zusammenfassung

Gaschromatographie erlaubt, die in Klebstoffen der alten Bücher und in Produkten deren Umwandlung enthaltenen natürlichen, organischen Komponente zu identifizieren und quantitativ zu bezeichnen. Diese Daten ermöglichen, den Mechanismus des natürlichen Alterungsprozesses von alten Büchern zu ergründen. Die Kenntnisse wiederum lassen eine richtige Entscheidung über den Bereich der konservatorischen Maßnahmen und über die Auswahl von natürlichen Stoffen und deren gegenwärtigen Ersatzmitteln treffen.

Schlüsselwörter: alte Bücher, Bibliothekschutz, Bibliothekpflege, Gaschromatographie.

Józef Śliwiok

GAS CHROMATOGRAPHY IN RESEARCHING ANTIQUE LIBRARY MATERIAL

Summary

Gas chromatography allows to identify and quantify natural organic compounds present in glues of antique library materials, as well as products of their alterations. Familiarity with this data allows to compile the data on the bases of the antique library material natural ageing process mechanism. Such data facilitates making decisions on the scope of maintenance and selection of natural materials and modern substitutes.

Key words: antique library material, library collection preservation, library collection maintenance, gas chromatography.

Юзеф Сливёк

МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ИСТОРИЧЕСКОГО БИБЛИОТЕЧНОГО МАТЕРИАЛА

Содержание

Газовая хроматография позволяет идентифицировать и определить количество натуральных органических соединений, содержащихся в клеях исторических библиотечных материалов и продуктов их разложения. Эти данные позволяют разработать основы механизма естественного старения исторического библиотечного материала. Полученные сведения помогают принять решение об объеме реставрационных работ и выборе натуральных материалов либо их современных аналогов.

Ключевые слова: исторический библиотечный материал, защита библиотечных собраний, консервация библиотечных собраний, газовая хроматография.